

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/15271 (43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01547</p> <p>(22) Date de dépôt international: 3 octobre 1996 (03.10.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/12385 20 octobre 1995 (20.10.95) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): LAURENT, Florence [FR/FR]; 24 bis, rue des Colombes, F-92600 Asnières (FR). BRAIDA-VALERIO, Damarys [FR/FR]; 9, quai d'Anjou, F-75004 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TEZIER HERMAN, Béatrice; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, HU, JP, KR, MX, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	

(54) Title: METHOD FOR OXIDATION DYEING KERATIN FIBRES AND COMPOSITION THEREFOR

(54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET COMPOSITION MISE EN OEUVRE AU COURS DE CE PROCEDE

(57) Abstract

A method for oxidation dyeing keratin fibres, particularly human keratin fibres such as hair, using a dye composition containing at least one oxidation dye and an oxidising composition containing at least one oxidising agent, wherein said dye composition and/or said oxidising composition include at least one ceramide-type compound, is disclosed. A dye composition containing at least one oxidation dye and at least one ceramide-type compound and being used in said method is also disclosed.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre une composition tinctoriale contenant au moins un colorant d'oxydation et une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant, ladite composition tinctoriale et/ou ladite composition oxydante comprenant au moins un composé de type céramide. L'invention a également pour objet la composition tinctoriale contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un composé de type céramide mise en oeuvre au cours de ce procédé.

From TDS

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	<u>Nouvelle-Zélande</u>
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET COMPOSITION MISE EN OEUVRE AU COURS DE CE PROCEDE

5 La présente invention a pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre une composition tinctoriale contenant au moins un colorant d'oxydation et une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant, ladite composition tinctoriale et/ou ladite composition oxydante
10 comprenant au moins au moins un composé de type céramide.

L'invention a également pour objet la composition tinctoriale contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un composé de type céramide mise en oeuvre au cours de ce procédé.

15 Il existe principalement deux types de coloration des fibres kératiniques. La coloration directe mettant en oeuvre des colorants directs et/ou des pigments qui sont des molécules colorées conférant aux fibres une couleur temporaire s'estompant après quelques shampooings et la coloration dite "coloration d'oxydation" mettant en oeuvre des précurseurs de colorants d'oxydation et un agent oxydant qui confère aux fibres une couleur tenace.
20

Dans le cadre de la coloration d'oxydation, on met généralement en oeuvre des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
25
30

- 2 -

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les m-tadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés 5 hétérocycliques tels que des composés indoliniques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

10 La coloration d'oxydation permet, comme on l'a vu précédemment, de teindre les cheveux de manière durable, cependant elle est généralement réalisée dans des conditions entraînant une dégradation non négligeable des fibres kératiniques. En effet, la présence d'un agent oxydant et d'un milieu généralement très alcalin entraîne une dégradation des fibres kératiniques, 15 rendant celles-ci souvent râches et cassantes.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce aux colorants d'oxydation doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue 20 face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

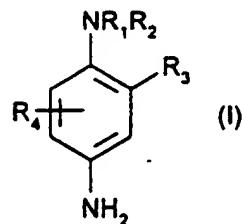
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que l'utilisation de composés de type céramide dans 25 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques permet de conférer à ces fibres une coloration résistant mieux au cours du temps aux diverses agressions extérieures qu'elles peuvent subir.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres :

5 - au moins une composition tinctoriale contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bis-phénylealkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et les paraphénylenediamines de formule (I) suivante, et les sels d'addition avec un acide de ces composés :

10



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, phényle ou 15 4'-aminophényle,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, 20 monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxalcoxy en C₁-C₄,

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou 25 séquentiellement de façon séparée ;

ladite composition tinctoriale et/ou ladite composition oxydante contenant au moins un composé de type céramide.

Les colorations obtenues selon le procédé de teinture conforme à l'invention présentent d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes). De plus, les fibres ainsi colorées sont moins altérées par le processus de coloration d'oxydation et restent plus douces et moins cassantes que lorsqu'un procédé de teinture ne mettant pas en oeuvre de composé de type céramide est utilisé.

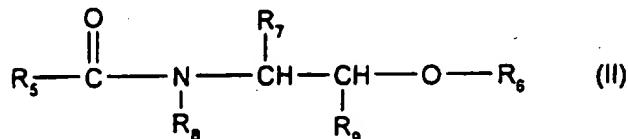
Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Les composés de type céramide pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale et/ou dans la composition oxydante sont connus en eux-mêmes. Ils incluent les céramides proprement dits, les glycocéramides, les pseudocéramides et les néocéramides, naturelles ou synthétiques.

Des composés de type céramide sont par exemple décrits dans les demandes de brevet DE-A-4 424 530, DE-A-4 424 533, DE-A-4 402 929, DE-A-4 420 736, WO 95 / 23 807, WO 94 / 07 844, EP-A-0 646 572, 30 WO 95 / 16 665, FR-A-2 673 179, EP-A-0 227 994, WO 94 / 07 844,

WO 94 / 24 097 et WO 94 /10 131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Les composés de type céramide, naturels ou synthétiques, utilisables selon la 5 présente invention répondent préférentiellement à la formule générale (II) :



dans laquelle :

- R_5 désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en 10 $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{50}$, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, ce ou ces groupement(s) hydroxyle étant éventuellement estérifiée(s) par un acide R_{10}COOH , R_{10} étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{35}$, le ou les 15 groupements hydroxyle du radical R_{10} pouvant être estérifiée(s) par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{35}$,

- soit un radical $\text{R}''-(\text{NR-CO})-\text{R}'$, dans lequel R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ mono- ou polyhydroxylé, 20 préférentiellement monohydroxylé, R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent,

- soit un radical $\text{R}_{11}\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_p$, dans lequel R_{11} désigne un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$, p étant un nombre entier variant de 1 à 12 25 inclusivement ;

- R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $(\text{glycosyle})_n$, $(\text{galactosyle})_m$, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium, dans

lesquels n est un nombre entier variant de 1 à 4 inclusivement et m est un nombre entier variant de 1 à 8 inclusivement ;

- R₇ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₃₃, saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être estérifié(s) par un acide minéral ou par un acide R₁₀COOH, R₁₀ ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être éthérifié(s) par un radical (glycosyle)_n, (galactosyle)_m, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium, R₇ pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₁ ; R₇ désigne de préférence un radical α -hydroxyalkyle en C₁₅-C₂₆ dont le groupement hydroxyle peut éventuellement être estérifié par un α -hydroxyacide en C₁₆-C₃₀ ;

- R₈ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en C₃-C₅₀, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical -CH₂-CHOH-CH₂-O-R₁₂ dans lequel R₁₂ désigne un radical hydrocarboné en C₁₀-C₂₆ ou un radical R₁₁-O-CO-(CH₂)_p, R₁₁ désignant un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀ et p étant un nombre entier variant de 1 à 12 inclusivement ;

- R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, le ou les radicaux hydroxyie pouvant être éthérifié(s) par un radical (glycosyle)_n, (galactosyle)_m, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium ;

sous réserv que lorsque R₇ et R₉ désignent un atome d'hydrogène ou lorsque R₇ désigne un atome d'hydrogène et R₉ désigne un radical méthyle, alors R₈ ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

Parmi les composés de formule (II) ci-dessus, on préfère les céramides et/ou glycocéramides dont les structures sont décrites par DOWNING dans Journal of Lipid Research, Vol. 35, page 2060-2068, 1994, ou ceux décrits dans la demande de brevet français FR-2 673 179, et dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Les composés de type céramide plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés de formule (II) dans lesquels R₅ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₄-C₂₂ éventuellement hydroxylé ; R₆ désigne un atome d'hydrogène ; et R₇ désigne un radical linéaire saturé en C₁₁-C₁₇ éventuellement hydroxylé, et de préférence en C₁₃-C₁₅.

De tels composés sont par exemple :

- 15 - la N-linoléoyldihydrosphingosine,
- la N-oléoyldihydrosphingosine,
- la N-palmitoyldihydrosphingosine,
- la N-stéaroyldihydrosphingosine,
- la N-béhenoyldihydrosphingosine,
- 20 - la N-2-hydroxypalmitoyldihydrosphingosine,
- la N-stéarylphytosphingosine,
- le N-palmitamidohexadécanediol,

et les mélanges de ces composés.

25 On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les mélanges de céamide(s) 2 et de céamide(s) 5 selon la classification de DOWNING.

30 On peut également utiliser les composés de formule (II) pour lesquels R₅ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ; R₆ désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et R₇ désigne un radical hydrocarboné

en C₁₂-C₂₂, saturé ou insaturé et de préférence un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.

5 A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycocéramides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

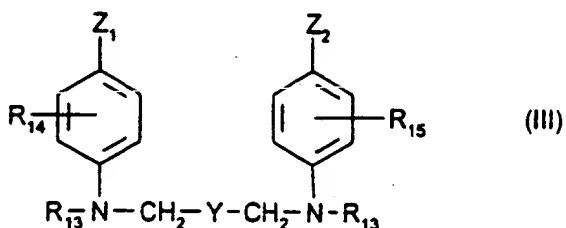
On peut également utiliser les composés de formule (II) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 227 994 et WO 94 / 07 844.

10

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H, encore appelé bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide et vendu par la société QUEST et le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique.

15 On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine tel que décrit dans la demande de brevet WO 94 / 24 097.

20 Parmi les bis-phénylalkylenediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

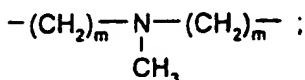
25 Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR₁₆ dans lequel R₁₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₄ dont le reste amino peut être substitué,

5 R₁₄ et R₁₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

-(CH₂)_n ; -(CH₂)_m-O-(CH₂)_m ; -(CH₂)_m-CHOH-(CH₂)_m et



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

10

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la 15 N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

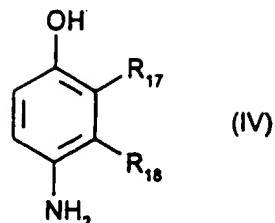
20

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

25

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

- 10 -



dans laquelle :

- R₁₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄
- 5 ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄.
- R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- 10 étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₇ et R₁₈ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 15 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la 20 composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de l'invention, on

peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-(thyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophénol)

- 12 -

paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxy-éthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout 5 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 10 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les composés de type céramide représentent de préférence de 0,0001 % à 10 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale ou par rapport au poids total de la composition oxydante, et encore plus 15 préférentiellement de 0,001 % à 5 % en poids environ.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10 % en poids environ.

20

Les compositions tinctoriales mises en oeuvre au cours du procédé de teinture de l'invention contiennent en outre généralement un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les composés utilisés habituellement à ce titre en teinture d'oxydation, et parmi lesquels on peut citer les métadiphénols, les 25 métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les dérivés mono- ou polyhydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés, les composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs pyridiniques et les coupleurs indoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0005 % à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,01 % à 10 % en poids environ.

5 Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales mises en oeuvre au cours du procédé de l'invention (paraphénylenediamines de formule (I), bis-phénylalkylénediamines, para-aminophénols, ortho-aminophénols, bases hétérocycliques et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) des compositions tinctoriales mises en oeuvre au cours du procédé de teinture conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthyléneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

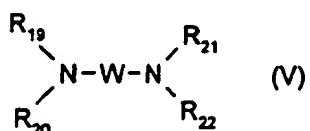
25 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

30 Le pH de la composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de teinture conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 11,5, et encore plus préférentiellement entre 7 et 11. Il peut être ajusté à la valeur

désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés n teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



15 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₉, R₂₀, R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

20 La composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de teinture conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25 La composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de teinture de l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques,

amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement au procédé de teinture conforme à l'invention ne soient pas, ou 10 substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de teinture de l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour 15 réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante mise en oeuvre au cours du procédé de teinture de l'invention peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et 20 parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

25 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants 30 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut en outre renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, et tels que définis précédemment.

5

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

La composition tinctoriale mise en oeuvre au cours du procédé de l'invention et contenant au moins une base d'oxydation et au moins un composé de type céramide telle que décrite précédemment est nouvelle et constitue également un objet de l'invention.

15

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

20 25 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

- 17 -

EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 COMPARATIFS

5 On a réalisé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

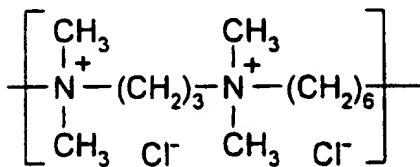
EXAMPLE	1 (*)	2
Paraphénylénediamine	0,108	0,108
Métaaminophénol	0,109	0,109
N-oléoyldihydrosphingosine (céramide)	0	2,5
Support de teinture commun	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10 (*) : composition ne faisant pas partie de l'invention

(**) : Support de teinture commun :

- Alcool cétylique et stéarylque en mélange 50/50 18 g
 15 - 2-octyl dodécanol 3 g
 - Alcool cétylstéarylque oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
 - Laurylsulfate d'ammonium à 30 % de matière active (M.A.) 12 g
 - Solution aqueuse à 60 % de M.A. d'un polymère cationique

présentant le motif récurrent suivant :



20 3 g M.A.
 - Ammoniaque à 20 % de NH₃ 12 g
 - Thiolactate d'ammonium (à 50 % en équivalent d'acide thiolactique) 0,8 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale avec une fois et demie son poids d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

5

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

10 Les mèches de cheveux ainsi teintes ont ensuite subi un test de résistance aux intempéries. Ce test a pour but d'évaluer la dégradation de la coloration sous l'action simultanée de la lumière (Xenotest) et de l'eau douce.

Pour ce faire, les mèches de cheveux teintes ont été fixées sur un support (carton ou plastique). Ces supports ont été disposés sur des porte-échantillons que l'on a fait tourner autour d'une lampe Xénon pendant une durée de 64 heures sous un taux d'humidité relative de 60 % et à une température de 42,5 ± 2,5°C. Au cours de ces 64 heures, l'action de la lumière a été interrompue toutes les 12 heures, afin de faire subir aux mèches une pluie froide pendant une durée de 30 minutes.

La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, avant et après le test de résistance aux intempéries, au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

25

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

30

- 19 -

La différence de couleur de chaque mèche avant et après le test d résistance à la lumière reflète la gradation de la coloration due à l'action de la lumière et a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4 Co \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

5 telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V
10 et C, et Co représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur (pureté de la mèche avant le test).

Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-dessous :

EXEMPLE	Couleur avant le test	Couleur après le test	Degré d'oxydation de la coloration				
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE	
15	1 (*)	5,2 R 3,2 / 2,5	9,85 YR 5,5 / 2,7	14,65	2,3	0,2	29
	2	5,4 R 3,7 / 2,7	9,05 YR 4,3 / 2,7	13,4	0,6	0	18,1

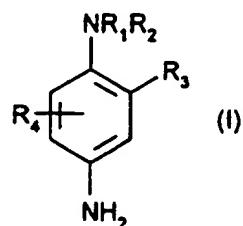
(*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

Ces résultats montrent que la composition 1 ne faisant pas partie de l'invention, car ne contenant pas de céramide, conduit sur cheveux à une coloration
20 résistant beaucoup moins bien à l'action des intempéries que la coloration obtenue avec la composition 2 conforme à l'invention, c'est à dire contenant un céramide.

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres :

- au moins une composition tinctoriale contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et les paraphénylènediamines de formule (I) suivante, et les sels d'addition avec un acide de ces composés :



dans laquelle :

15 R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, phényle ou 4'-aminophényle,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

20 R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalcoxy en C₁-C₄,

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

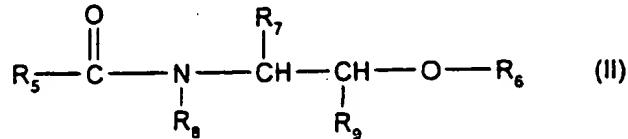
25 - la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale

ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée ;

ladite composition tinctoriale et/ou ladite composition oxydante contenant au moins un composé de type céramide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on mélange, au moment de l'emploi, ladite composition tinctoriale avec ladite composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le ou les composés de type céramide sont choisis parmi les molécules naturelles ou synthétiques répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

20

- R₅ désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₅-C₅₀, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, ce ou ces groupement(s) hydroxyle étant éventuellement estérifiés par un acide R₁₀COOH, R₁₀ étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en C₁-C₃₅, le ou les groupements hydroxyle du radical R₁₀ pouvant être estérifiés par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en C₁-C₃₅,

- soit un radical $R''-(NR-CO)-R'$ dans lequel R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} mono- ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent,
- soit un radical $R_{11}-O-CO-(CH_2)_p$, dans lequel R_{11} désigne un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} , p étant un nombre entier variant de 1 à 12 inclusivement ;

10 - R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $(glycosyle)_n$, $(galactosyle)_m$, sulfogalactosyle, phosphorylénthylamine ou phosphorylénthylammonium, dans lesquels n est un nombre entier variant de 1 à 4 inclusivement et m est un nombre entier variant de 1 à 8 inclusivement ;

15 - R_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{33} , saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être estérifié(s) par un acide minéral ou par un acide $R_{10}COOH$, R_{10} ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être éthérifié(s) par un radical $(glycosyle)_n$, $(galactosyle)_m$, sulfogalactosyle, phosphorylénthylamine ou phosphorylénthylammonium, R_7 pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_{14} ; R_7 désigne de préférence un radical α -hydroxyalkyle en $C_{15}-C_{26}$ dont le groupement hydroxyle peut éventuellement être estérifié par un α -hydroxyacide en $C_{16}-C_{30}$;

25 - R_8 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en C_3-C_{50} , saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_{12}$ dans lequel R_{12} désigne un radical hydrocarboné en $C_{10}-C_{26}$ ou un radical $R_{11}-O-CO-(CH_2)_p$, R_{11} désignant

un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀ et p étant un nombre entier variant de 1 à 12 inclusivement ;

- R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)_n, (galactosyle)_m, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium ;
- 10 sous réserve que lorsque R₇ et R₉ désignent un atome d'hydrogène ou lorsque R₇ désigne un atome d'hydrogène et R₉ désigne un radical méthyle, alors R₈ ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que les composés de type céramide sont choisis parmi les composés de formule (II) dans lesquels R₅ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₄-C₂₂ éventuellement hydroxylé ; R₆ désigne un atome d'hydrogène ; et R₇ désigne un radical linéaire saturé en C₁₁-C₁₇ éventuellement hydroxylé, et de préférence en C₁₃-C₁₅.

20

5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que les céramides sont choisis parmi :

- la N-linoléoyldihydrosphingosine,
- 25 - la N-oléoyldihydrosphingosine,
- la N-palmitoyldihydrosphingosine,
- la N-stéaroyldihydrosphingosine,
- la N-béhenoyldihydrosphingosine,
- la N-2-hydroxypalmitoyldihydrosphingosine,
- 30 - la N-stéarylphytosphingosine,

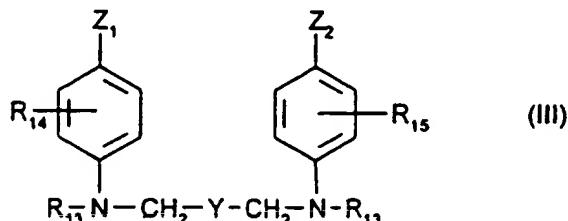
- le N-palmitamidohexadécanediol,
et les mélanges d ces composés.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les céramides
5 sont choisis parmi les composés de formule (II) dans lesquels

- R₅ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ;
- R₆ désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ;
- et R₇ désigne un radical hydrocarboné en C₁₂-C₂₂, saturé ou insaturé et de
10 préférence un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
par le fait que les bis-phénylalkylénediamines sont choisies parmi les composés
de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

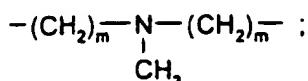
15



dans laquelle :

- Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR₁₆
dans lequel R₁₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- 20 R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₄ dont le reste amino peut être substitué,
- R₁₄ et R₁₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- 25 Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et

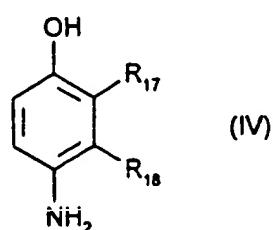


dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formules (III) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)

10 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylamino-phényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

20 R₁₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcooxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,

R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcooxy(C₁-C₄)alkyl (C₁-C₄),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₇ et R₁₈ représente un atome d'hydrogène.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que les para-aminophénols de formule (IV) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi la 2,4,5,6-tétraminopyrimidine, la 2,5-diaminopyridine, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les paraphénylèn diamins de formule (I) sont choisis parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl

paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine,

5 la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la

10 N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle) paraphénylènediamine, la N-phényle paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que les paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ou les composés de type céramide représentent de 0,0001 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale ou par rapport au poids total de la composition oxydante.

25 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le ou les composés de type céramide représentent de 0,001 % à 5 % en poids par

rapport au poids total de la composition tinctoriale ou par rapport au poids total de la composition oxydante.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisé par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0001 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 10 % en poids du poids total de la
10 composition tinctoriale.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé par le fait que la composition tinctoriale contient en outre un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les
15 métaphénylènediamines, les dérivés mono- ou polyhydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés, les composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs pyridiniques et les coupleurs indoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0005 % à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le ou les
25 coupleurs représentent de 0,01 % à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi
30 les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

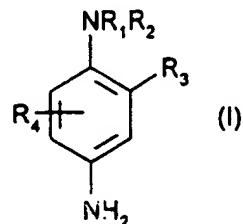
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

5 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait la composition tinctoriale présente un pH compris entre 3
10 et 11,5.

15 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

20 27. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

25 - au moins une base d'oxydation choisie parmi les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et les paraphénylènediamines de formule (I) suivante, et les sels d'addition avec un acide de ces composés :



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, phényle ou 4'-aminophényle,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄,

5 monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalcoxy en C₁-C₄,

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

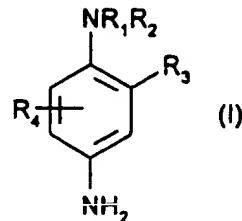
10

- et au moins un composé de type céramide.

28. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition

15 tinctoriale contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et les paraphénylènediamines de formule (I) suivante, et les sels d'addition avec un acide de ces composés :

20



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, phényle ou

25 4'-aminophényle,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

- 31 -

R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxylcoxy en C₁-C₄,

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

5

et un second compartiment renferme une composition oxydante ;

ladite composition tinctoriale et/ou ladite composition oxydante contenant au moins un composé de type céramide.

10

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used):

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 April 1995 see the whole document -----	1-28
A	FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 February 1993 see the whole document -----	1-28
T	FR 2 718 960 A (L'OREAL) 27 October 1995 see the whole document -----	1-28

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1997

Date of mailing of the international search report

28.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couchuyt, P

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 96/01547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-647617	12-04-95	FR-A-	2711138	21-04-95
		BR-A-	9404071	13-06-95
		CA-A-	2117939	13-04-95
		CN-A-	1112108	22-11-95
		HU-A-	71595	29-01-96
		JP-A-	7165690	27-06-95
		PL-A-	305416	18-04-95
<hr/>				
FR-A-2679770	05-02-93	AT-T-	129142	15-11-95
		AU-B-	662165	24-08-95
		AU-A-	2434792	02-03-93
		CA-A-	2092990	02-02-93
		DE-D-	69205561	23-11-95
		DE-T-	69205561	11-04-96
		EP-A-	0551498	21-07-93
		ES-T-	2078751	16-12-95
		WO-A-	9302656	18-02-93
		JP-T-	6502660	24-03-94
<hr/>				
FR-A-2718960	27-10-95	EP-A-	0739620	30-10-96
		AU-A-	1643695	16-11-95
		BR-A-	9501394	05-03-96
		CN-A-	1114555	10-01-96
		HU-A-	71725	29-01-96
		JP-A-	8053328	27-02-96
		PL-A-	308283	30-10-95
<hr/>				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistes
A	EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 Avril 1995 voir le document en entier ---	1-28
A	FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 Février 1993 voir le document en entier ---	1-28
T	FR 2 718 960 A (L'OREAL) 27 Octobre 1995 voir le document en entier -----	1-28



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- 'A' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 Février 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.02.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentdaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-647617	12-04-95	FR-A- 2711138 BR-A- 9404071 CA-A- 2117939 CN-A- 1112108 HU-A- 71595 JP-A- 7165690 PL-A- 305416	21-04-95 13-06-95 13-04-95 22-11-95 29-01-96 27-06-95 18-04-95
FR-A-2679770	05-02-93	AT-T- 129142 AU-B- 662165 AU-A- 2434792 CA-A- 2092990 DE-D- 69205561 DE-T- 69205561 EP-A- 0551498 ES-T- 2078751 WO-A- 9302656 JP-T- 6502660	15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94
FR-A-2718960	27-10-95	EP-A- 0739620 AU-A- 1643695 BR-A- 9501394 CN-A- 1114555 HU-A- 71725 JP-A- 8053328 PL-A- 308283	30-10-96 16-11-95 05-03-96 10-01-96 29-01-96 27-02-96 30-10-95

File 351:DERWENT WPI 1963-2000/UD=, UM=, & UP=200036
(c) 2000 Derwent Info Ltd

*File 351: New display formats in effect. Equivalents being added more quickly. Please enter HELP NEWS 351 for details.

Set	Items	Description
---	-----	-----
?s pn= wo	9715271	
S1	1	PN= WO 9715271
?t	1/9/1	

1/9/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011280832 **Image available**

WPI Acc No: 1997-258736/199723

XRAM Acc No: C97-083541

Dyeing of keratin fibres - uses composition containing oxidation dye base and ceramide to provide dyeings of increased durability and to reduce damage to hair

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: BRAIDA-VALERIO D; LAURENT F; BRAIDA V D; BRAIDA-VALERIA D

Number of Countries: 027 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9715271	A1	19970501	WO 96FR1547	A	19961003	199723	B
FR 2740035	A1	19970425	FR 9512385	A	19951020	199724	
EP 855896	A1	19980805	EP 96933485	A	19961003	199835	
			WO 96FR1547	A	19961003		
JP 10512292	W	19981124	WO 96FR1547	A	19961003	199906	
			JP 97516332	A	19961003		
BR 9610941	A	19990330	BR 9610941	A	19961003	199919	
			WO 96FR1547	A	19961003		
HU 9900035	A2	19990528	WO 96FR1547	A	19961003	199930	
			HU 9935	A	19961003		
MX 9803090	A1	19980801	MX 983090	A	19980420	200014	

Priority Applications (No Type Date): FR 9512385 A 19951020

Cited Patents: EP 647617; FR 2679770; FR 2718960

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9715271	A1	F	36	A61K-007/06	

Designated States (National): BR CA HU JP KR MX PL RU US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC
NL PT SE

FR 2740035	A1	28	A61K-007/13
------------	----	----	-------------

EP 855896	A1	F	A61K-007/06	Based on patent WO 9715271
-----------	----	---	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

JP 10512292	W	28	A61K-007/13
-------------	---	----	-------------

BR 9610941	A		A61K-007/06
------------	---	--	-------------

HU 9900035	A2		A61K-007/06
------------	----	--	-------------

MX 9803090	A1		A61K-007/06
------------	----	--	-------------

Abstract (Basic): WO 9715271 A

Dyeing method of keratin fibres are comprises applying a composition containing in a medium, (A) at least one oxidation dye base i.e. a bis-phenylalkylene diamine, p- or o-aminophenol, heterocyclic

base or p-phenylenediamine of formula (I) or their acid addition salts, the colour being developed at acid, neutral or alkaline pH.; and (B) an oxidising agent which is added to the dye base at the moment of use (preferred) or is applied sequentially or simultaneously as a separate component. The process is characterised in that at least one of base and oxidising components contain at least one ceramide-type compounds (C). In (I), R₁ = H, 1-4C alkyl optionally substituted by hydroxy, 2-4 C polyhydroxyalkyl, phenyl or 4-aminophenyl; R₂ is as R₁ but not optionally substituted phenyl; R₃ = H, halo, 1-4C (hydroxy)alkyl or 1-4C hydroxyalkoxy; and R₄ = H or 1-4C alkyl.

USE - The method is especially used to dye human hair.

ADVANTAGE - Addition of (C) imparts excellent resistance of the dyeing to light, weather, washing, permanent waving etc. Also, the hair suffers less damage (especially breakage) from the oxidising treatment and remains softer.

Dwg.0/0

Title Terms: DYE; KERATIN; FIBRE; COMPOSITION; CONTAIN; OXIDATION; DYE; BASE; CERAMIDE; DYE; INCREASE; DURABLE; REDUCE; DAMAGE; HAIR

Derwent Class: D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/06; A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A61K-007/13

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D08-B06; E05-G09D; E07-A02H; E10-D03D

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B415 B615 B701 B702 B713 B720 B815 B831 B832 F012 F013 F014 F015
F016 F019 F123 F199 H102 H181 H182 H401 H402 H403 H404 H405 H421
H422 H423 H424 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H581 H713 H716
H721 H722 H723 J0 J011 J012 J013 J014 J271 J272 J273 J3 J371 J372
K421 K499 K920 K930 K999 L640 L814 L815 L819 L821 L822 L823 L824
L831 M126 M129 M141 M146 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M273
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331
M332 M333 M340 M342 M343 M344 M349 M373 M381 M383 M391 M392 M393
M411 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M540 M620 M781 M903
M904 Q252 R042 9723-E6101-U

02 H100 H181 H4 H402 H482 H721 H8 J011 J371 M225 M231 M262 M280 M281
M316 M321 M331 M343 M383 M391 M416 M620 M781 M903 M904 Q252 R042
9723-E6102-U

Generic Compound Numbers: 9723-E6101-U; 9723-E6102-U